

## 聚乙烯吡咯烷酮存在时反相微乳液中水的状态\*

徐桂英 张莉 毛宏志 鲍猛<sup>1</sup> 卢燕<sup>1</sup>

(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100;

<sup>1</sup> 山东建材学院化学系, 济南 250022)

**摘要** 运用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 研究不同分子量的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 存在时, 十二烷基甜菜碱 (C<sub>12</sub>BE)/正庚烷/正戊醇/水 (I) 及二(2-乙基)己基磺化琥珀酸钠 (AOT)/正庚烷/水 (II) 反相微乳液中水的存在状态. 采用计算机分峰技术将微乳液中水分子的 O-H 伸缩振动进行曲线拟合, (I) 得到三个子峰, 分别位于 (3560 ± 20) cm<sup>-1</sup>, (3430 ± 10) cm<sup>-1</sup>, (3280 ± 10) cm<sup>-1</sup> 附近; (II) 得到四个子峰, 分别位于 3618 cm<sup>-1</sup>, 3550 cm<sup>-1</sup>, 3446 cm<sup>-1</sup> 和 3292 cm<sup>-1</sup> 处. 尽管 PVP 均增溶于 W/O 型微乳液中表面活性剂分子的极性基团附近, 却没有引起长链间自由水的变化. 但由于两体系的差异, PVP 的存在, 导致微乳液 (I) 的本体水减少, 结合水增多, 却使体系 (II) 的结合水减少, 本体水增多. 由于 W/O 型微乳液中水与生物膜中水相似, 这些研究有助于理解生物膜界面上的生物化学和生物物理现象.

**关键词:** 红外光谱, 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 十二烷基甜菜碱 (C<sub>12</sub>BE), 二(2-乙基)己基磺化琥珀酸钠 (AOT), 反相微乳液 (W/O)

反相胶束或微乳液 (W/O) 是表面活性剂在非极性溶剂中形成的聚集体. 根据微乳液的拟相模型, W/O 型微乳液由油连续相、水核及界面膜三相组成. 水核亦称为“水池” (water pool), 是加入的水包在表面活性剂单层中形成的微水相. 水核可作为微反应器进行多种反应<sup>[1]</sup>, 而且, 这种水池类似于酶中的极性囊, 可为底物的增溶及相互作用提供一个独特的微环境. 水池中的水结构与生物膜中的水及与蛋白质紧密结合的水的结构相似, 而与本体水的性质相差很大<sup>[2]</sup>. 因此, 这方面的研究引起了许多化学家和生物学家的重视<sup>[1, 3-5]</sup>.

由于水溶性大分子与胶束和微乳液发生作用而影响它们的微结构, 也就必然改变水的状态. 近年来, 有关大分子存在下 W/O 微乳液增溶水的状态的研究成为倍受重视的课题<sup>[5-9]</sup>. 但大分子对由两性离子表面活性剂组成的微乳液结构的影响, 目前尚未见报导. 两性离子表面活性剂具有较高的表面活性, 低毒、低刺激, 故而受到关注<sup>[10, 11]</sup>. 而大分子/两性离子表面活性剂混合体系在食品、医

药、纺织及日用化学工业等领域有着广泛的应用前景<sup>[12, 13]</sup>. 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 不仅具有水溶性大分子的一般性质, 而且毒性低, 生理相容性好, 在医药、化妆品和食品工业中的应用越来越广泛<sup>[14]</sup>.

FTIR 技术已成功地用于研究 W/O 型微乳液中水的结构和状态<sup>[2, 3]</sup>. 本文运用 FTIR 技术研究不同分子量 PVP 存在时, 由两性离子表面活性剂十二烷基甜菜碱 (C<sub>12</sub>BE)/正庚烷 (n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>)/正戊醇 (n-C<sub>5</sub>OH) 和水组成的 W/O 型微乳液增溶水的状态变化, 并与水/AOT/正庚烷 W/O 微乳液作以比较, 从而探讨了 PVP 与 C<sub>12</sub>BE 之间的相互作用机理.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

十二烷基甜菜碱, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>(C<sub>12</sub>BE), 太原发凯日用化工公司产品, 用前经分析纯石油醚萃取, 并用丙酮重结晶两次, 测得其等电点 pI = 4.9 左右, 即当介质 pH ≥ 4.9 时, C<sub>12</sub>BE

以两性离子形式存在;聚乙烯吡咯烷酮(PVP: K15, K30, K90, K120)均为美国特品公司产品,用稀释型粘度计测得前三者分子量分别为 8066、30300 和 518000; AOT (二(2-乙基)己基磺化琥珀酸钠)为 Sigma 公司试剂,纯度大于 98%;正庚烷( $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ )和正戊醇( $n\text{-C}_5\text{OH}$ )均为国产分析纯试剂.实验体系均用三次蒸馏水配制.

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 微乳液配制

首先绘制  $\text{H}_2\text{O} / \text{C}_{12}\text{BE} / n\text{-C}_5\text{OH} / n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  [(30.0 ± 0.1)°C] 四组分拟三元相图,找出 W/O 型微乳液区域<sup>[15]</sup>.然后选择含水量  $W_0 = m_{\text{H}_2\text{O}} / m_{\text{C}_{12}\text{BE}} = 15$ , ( $m_{\text{H}_2\text{O}}$  和  $m_{\text{C}_{12}\text{BE}}$  分别为水和  $\text{C}_{12}\text{BE}$  的摩尔数)、 $W_{\text{C}_{12}\text{BE}} = 20\%$  及  $W_{\text{C}_{12}\text{BE}} / W_{\text{C}_5\text{OH}} = 3:7$  ( $W_{\text{C}_{12}\text{BE}}$  和  $W_{\text{C}_5\text{OH}}$  分别为  $\text{C}_{12}\text{BE}$  和  $\text{C}_5\text{OH}$  的质量)的 W/O 型微乳液体系,考察含有和不含 PVP 时体系的变化.

将 AOT 溶于正庚烷中配成一定浓度的溶液,取一定量的该溶液放入数支试管中,分别加入水或 PVP 水溶液,使水与 AOT 的摩尔比为 15.

### 1.2.2 红外光谱测定

将含与不含 PVP 的微乳液分别盛入 AgCl 液池中(液池厚度选为 0.025 mm),依次在 FTS-165 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 BIO-RED 公司)上测定 900–4000  $\text{cm}^{-1}$  范围内的光谱图.控制分辨率为 2  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描 50 次.用 Gaussian 曲线拟合程序对微乳液中水分子的 O–H 伸缩振动(3050–3800  $\text{cm}^{-1}$ )的红外光谱进行曲线拟合.即用洛仑兹函数和高斯函数的组合峰表征各个子峰,将若干个子峰加起来拟合成一个谱带,将其与真实谱带相比较,计算出真实谱带与计算谱带间方差之和以表征二者的差别.调整各个子峰的位置、强度与峰形,使这个方差之和趋向最小,从而把重叠峰分解成若干个子峰.每个子峰用四个参数来确定:峰位  $\nu$ 、峰高  $h$ 、半峰宽度  $w$ 、高斯函数的百分数  $G$ (高斯函数与洛仑兹函数百分数之和为 100%).用这四个参数可以表征光谱中的任何一个不重叠的吸收峰.在确定每个子峰的相对含量时,以每个子峰的面积之和相加为 100%,每个子峰所占总面积的百分数即为其相对含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVP 对 $\text{H}_2\text{O} / \text{C}_{12}\text{BE} / n\text{-C}_5\text{OH} / n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ W/O 微乳液(I)中各种水含量的影响

增溶于 W/O 微乳液或反胶束水池中的水结构及状态至今仍是一个有争议的问题. Zajac<sup>[10]</sup> 用荧光探针技术研究了由 AOT 所组成的 W/O 微乳液,提出微乳液体系中的水有两种存在形式:一种是在油水界面上表面活性剂分子或离子的结合水,另一种是与体相水相似的本体水; Jain 等人<sup>[3]</sup> 采用红外光谱技术研究的结果表明,水分子的 O–H 伸缩振动的三个子峰分别对应于水的三种存在状态,即除结合水和本体水外,还存在一种自由水,这部分水以单体或二聚体形式存在于表面活性剂长链之间,与周围无氢键作用;而李泉等人<sup>[16]</sup> 则认为由 AOT 所组成的 W/O 微乳液水池中,水分子至少有四种存在状态:本体水、自由水、阴离子结合水和阳离子结合水.四种状态对应于红外光谱中四个 O–H 伸缩振动峰.

我们对 W/O 微乳液(I)中水分子 O–H 伸缩振动的红外光谱测定表明, O–H 伸缩振动峰可拟合成三个子峰(相关系数均为 0.9999,标准偏差为 0.0011~0.0015),分别位于  $(3560 \pm 20) \text{cm}^{-1}$ ,  $(3430 \pm 10) \text{cm}^{-1}$ ,  $(3280 \pm 10) \text{cm}^{-1}$  附近(见图 1).处于表面活性剂长链之间的自由水,其 O–H 伸缩振动峰位于 3590  $\text{cm}^{-1}$  附近<sup>[16]</sup>,但考虑到微乳液滴界面层中,醇分子与表面活性剂分子的比例一般为 2:1<sup>[17]</sup>,即醇分子大部分以二聚体形式存在.这部分醇分子的 O–H 伸缩振动峰也位于 3600–3500  $\text{cm}^{-1}$  范围内<sup>[18]</sup>.可以认为,  $(3560 \pm 20) \text{cm}^{-1}$  处的拟合峰为戊醇分子和自由水共同作用所表现出的吸收峰;  $(3430 \pm 10) \text{cm}^{-1}$  处的峰则为存在于微乳液水核中心部位的本体水所表现出的吸收峰,此部分水与纯水相似,其分子间发生氢键缔合,以多聚体的形式存在;而  $(3280 \pm 10) \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰则可认为是结合水的 O–H 伸缩振动峰.此结合水包括  $\text{C}_{12}\text{BE}$  分子中  $-\text{N}^+$  和  $-\text{CO}_2^-$  两种离子的结合水.由于  $-\text{N}^+$  周围有四个烷基,空间障碍阻碍水分子与这一大阳离子配位<sup>[19]</sup>,所以结合水很少.水分子与  $-\text{N}^+$  结合,其 O–H 原子间的电子云密度减小,红外吸收峰处于较低波数;而与  $-\text{CO}_2^-$  作用的水分子,其 O–H 原子间的电子云密度增大,红外吸

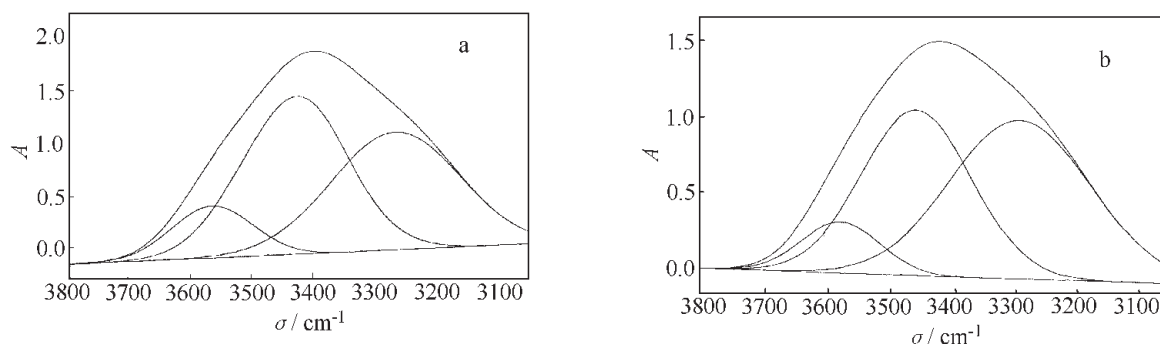


图1  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{12}\text{BE}/n\text{-C}_5\text{OH}/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  微乳液中水分子的 O-H 伸缩振动红外光谱曲线拟合结果

Fig. 1 Curve-fitted results of O-H stretching band of  $\text{H}_2\text{O}$  in microemulsion of  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{12}\text{BE}/n\text{-C}_5\text{OH}/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$

a) Without PVP b) With  $20.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  PVP-K30

收峰处于较高波数. 在此中性介质中,  $\text{C}_{12}\text{BE}$  分子以内盐形式存在, 所以  $-\text{CO}_2^-$  结合水的能力也较弱. 另外, 由于部分醇分子与表面活性剂分子一起形成界面膜, 醇羟基对水分子也有一定的结合能力. 这些作用的综合结果, 使得结合水的红外吸收峰位于  $(3280 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$  处.

按相同方法测得含有  $20.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  PVP 时, 微乳液的 O-H 伸缩振动谱图. 结果表明, PVP 的加入对所有红外吸收峰的位置和半峰宽均无明显影响, 以 PVP-K30 体系为例(图 1. b), PVP 的加入使峰高降低, 且 PVP 分子量越大, 峰高降低幅度越大(见表 1). 峰高降低, 即体系的红外吸收峰强度减弱. 此变化趋势与体系中含水量减少对红外吸收峰强度的影响类似. 因此, 可以认为 PVP 的加入, 使微乳液水核中的本体水含量减少. 由含不同分子量 PVP 微乳液中 O-H 伸缩振动峰, 求得各种水的相对含量结果(见表 2)进一步证明了这一点. 表 2 的数据表明, PVP 的加入对自由水的影响较小, 但 PVP 分子量越大, 微乳液水核中的本体水含量越少, 结合水含量越多. 此结合水应是  $\text{C}_{12}\text{BE}$ 、 $n\text{-C}_5\text{OH}$  和 PVP 三种分子与水分子作用的综合结果. 因为

PVP 为水溶性大分子, 其吡咯烷酮基与水分子有较强的作用, 故可被增溶于水池中或液滴极性头周围, 从而影响水分子的 O-H 键伸缩振动的强度.

## 2.2 PVP 对 $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/n\text{-C}_7\text{H}_{16} \text{ W/O}$ (II) 微乳液中各种水含量的影响

AOT 在非极性溶剂中有着极有趣的性质和应用, 而且不需表面活性剂存在, 就可形成反相微乳液. 因此, AOT W/O 微乳液的研究引起人们广泛的兴趣<sup>[1]</sup>. 利用计算机分峰程序对 AOT W/O 微乳液中水分子的 O-H 伸缩振动红外光谱进行曲线拟合的结果表明, 无论存在 PVP 与否, 其 AOT W/O 微乳液中的水分子 O-H 伸缩振动均可分成四个峰. 图 2 示出了含与不含 PVP 时, 微乳液中水分子的 O-H 振动峰拟合的结果. 四个子峰分别位于  $3618 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3550 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3446 \text{ cm}^{-1}$  和  $3292 \text{ cm}^{-1}$  附近. 这四个 O-H 伸缩振动峰与微乳液中水分子的四种状态相对应. 根据李泉等人的观点<sup>[16]</sup>,  $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/n\text{-C}_7\text{H}_{16} \text{ W/O}$  微乳液中水的四种存在状态分别为: 表面活性剂长链间的自由水、磺酸根的结合水、钠离子的结合水及水核中心部分的本体水. 处于表面活性剂长链间的自由水, 由于它与表

表 1 含  $20.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  不同 PVP 时水分子的 O-H 键伸缩振动峰的高度

Table 1 Effect of PVP on the peak high of curve fitted for O-H stretching band of water

| PVP    | K15   | K30   | K90   | K120  |       |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Peak a | 0.492 | 0.337 | 0.336 | 0.250 | 0.223 |
| Peak b | 1.485 | 1.263 | 1.092 | 0.899 | 0.786 |
| Peak c | 1.107 | 1.029 | 1.045 | 0.670 | 0.567 |

表 2 含  $20.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  不同 PVP 时微乳液中各种水的相对含量

Table 2 Effect of PVP on the various water content in microemulsion

| PVP            | K15  | K30  | K90  | K120 |      |
|----------------|------|------|------|------|------|
| Bound water(%) | 41.3 | 47.7 | 47.2 | 51.7 | 56.8 |
| Bulk Water(%)  | 46.8 | 42.2 | 41.6 | 35.1 | 33.2 |
| Free water(%)  | 11.9 | 10.1 | 11.2 | 13.2 | 10.0 |

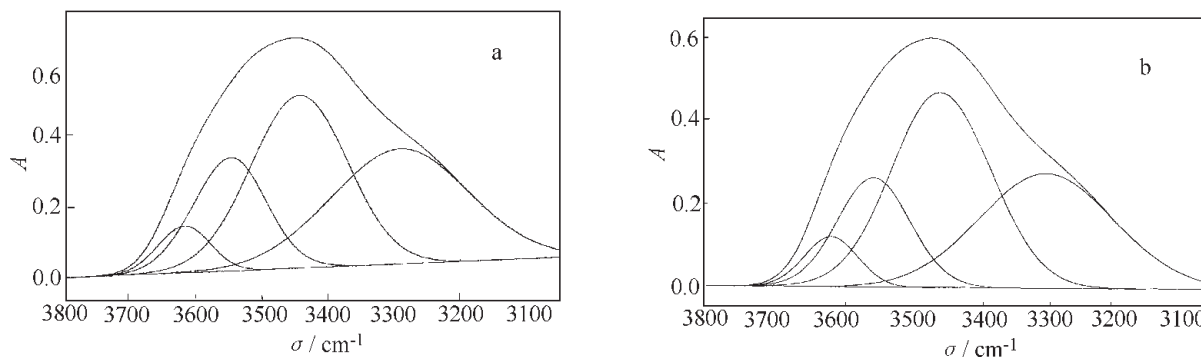


图2  $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  微乳液中水分子的 O-H 伸缩振动红外光谱的曲线拟合结果

Fig. 2 Curve-fitted results of O-H stretching band of  $\text{H}_2\text{O}$  in microemulsion of  $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$

a) Without PVP; b) With  $20.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  PVP-K30

面活性剂分子及周围环境无相互作用,以单体或二聚体形式存在,其 O-H 伸缩振动的吸收峰位于  $3617 \text{ cm}^{-1}$  处;  $3550 \text{ cm}^{-1}$  处的拟合峰为磺酸根结合水的 O-H 振动峰;存在于水核中心部分的本体水与纯水相似,其分子间有氢键作用<sup>[20]</sup>,这种水分子的 O-H 伸缩振动频率在  $3446 \text{ cm}^{-1}$  附近;钠离子结合水的 O-H 伸缩振动峰位于  $3292 \text{ cm}^{-1}$  处.

含  $20.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  不同分子量 PVP 时,微乳液中水分子的 O-H 振动峰拟合曲线与不含 PVP 者相似,其相关系数均在 0.999 以上,标准偏差为 0.00114 左右,说明拟合曲线与实验曲线吻合得很好. PVP 的加入未能明显改变各种状态水的 O-H 伸缩振动峰的位置.表 3 列出了含有  $20.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  不同 PVP 时, AOT W/O 微乳液中 O-H 振动的峰位置.可见,在所研究的分子量范围内, PVP 的加入均未明显影响各种状态水的 O-H 伸缩振动峰的位置.但伸缩振动峰的高度随 PVP 分子量增大而降低,例如,不含 PVP 时, AOT W/O 微乳液中水分子的 O-H 振动总峰的高度为 0.72,加入 20.0

$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  PVP-K15、K30 和 K90 后,其峰高分别为 0.64、0.59 和 0.45.

根据子峰面积相对于总面积的方法求出每种水的百分含量,结果示于表 4.由此可见, PVP 的加入对表面活性剂长链间的自由水及  $\text{Na}^+$  结合水的含量影响较小,但使  $-\text{SO}_3^-$  的结合水明显减少,本体水的含量明显增多.说明 PVP 也存在于 W/O 微乳液滴内表面活性剂的极性基团附近.但对结合水和本体水影响正好与  $\text{C}_{12}\text{BE}$  体系相反,说明  $\text{C}_{12}\text{BE}$  和 AOT 两种体系的差异.由两种 W/O 微乳液中水分子的 O-H 振动峰高度均随 PVP 分子量增大而降低,可以推测,显微弱正电性的 PVP 与荷负电的磺酸根发生缔合,使磺酸根的结合水减少,将一部分结合水排挤到水核内部,使本体水含量增大.本体水含量增大有利于提高红外吸收峰强度,然而, PVP/AOT 之间的缔合导致两者的极性基团的极性减弱,基团极性越弱,红外吸收峰强度越弱<sup>[19]</sup>,或许后者起主导作用,因而观察到体系的红外吸收峰强度降低.

表 3 含不同分子量 PVP 时  $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  W/O 微乳液中 O-H 伸缩振动峰的位置

Table 3 Effect of PVP on the position of curve-fitted for O-H stretching band of water ( $\text{cm}^{-1}$ )

| PVP                             | K15  | K30  | K90  |      |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| Free water                      | 3618 | 3618 | 3616 | 3618 |
| Bound water of $-\text{SO}_3^-$ | 3550 | 3554 | 3551 | 3553 |
| Bulk water                      | 3446 | 3449 | 3449 | 3448 |
| Bound water of $\text{Na}^+$    | 3292 | 3290 | 3292 | 3291 |

表 4 含不同 PVP 时  $\text{AOT}/n\text{C}_7\text{H}_{16}/\text{H}_2\text{O}$  W/O 微乳液各种状态水的相对百分含量

Table 4 Effect of PVP on the various water contents in W/O microemulsion of AOT

| PVP                                 | K15  | K30  | K90  |      |
|-------------------------------------|------|------|------|------|
| Free water (%)                      | 5.50 | 5.30 | 5.80 | 4.90 |
| Bound water of $-\text{SO}_3^-$ (%) | 23.0 | 18.2 | 17.8 | 17.9 |
| Bulk water (%)                      | 35.4 | 41.6 | 42.9 | 42.5 |
| Bound water of $\text{Na}^+$ (%)    | 36.4 | 35.0 | 33.7 | 34.9 |



为了探讨 PVP 对 W/O 微乳液滴影响的机理, 利用稀释型乌氏粘度计测定不同浓度 PVP 溶液的比浓粘度, 以比浓粘度对 PVP 浓度作图, 求得 PVP-K15、-K30 和 -K90 的特性粘数  $[\eta]$  分别为 0.00076、0.00212 和  $0.014 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$  (图略). 由此计算出三种 PVP 在水溶液中的均方根末端距  $(r^2)^{1/2}$  分别为 6.6、14.5 和 69.8 nm. 根据 Kotlarchyk<sup>[21]</sup> 给出的反相微乳液水核半径的计算公式, 求得 298 K 时该 AOT W/O 微乳液的水核半径  $R_w = 2.658 \text{ nm}$ . 由此可知, 该 AOT W/O 微乳液的水核半径小于 PVP 的均方根末端距. 鉴于此, 并考虑到  $\text{Na}^+$  的结合水和表面活性剂长链间的自由水含量均未随 PVP 的加入而发生明显变化. 可以推测, PVP 大分子既不是整体进入 AOT W/O 微乳液的内核, 也没有进入表面活性剂烷基尾部区域. PVP 的存在主要影响 W/O 微乳液水核中本体水和结合水, 说明 PVP 主要存在于 W/O 微乳液水核与表面活性剂极性基团之间的界面区域.

然而, PVP 对  $\text{C}_{12}\text{BE}$  和 AOT 两种 W/O 微乳液水核中水的状态产生了不同影响. 对前者, PVP 的存在导致结合水的相对含量增大, 对后者却使结合水相对含量减少. 可能的原因是: 在实验条件下,  $\text{C}_{12}\text{BE}$  分子以内盐形式存在, 结合水的能力较小, 而且, 醇的存在导致部分  $\text{C}_{12}\text{BE}$  分子通过其羧基与醇羟基间发生氢键缔合, 也减少了与水的结合. 当体系中加入 PVP 后, 带有微量正电荷的 PVP 分子可与  $\text{C}_{12}\text{BE}$  分子的某一荷负电部位缔合<sup>[12]</sup>, 使  $\text{C}_{12}\text{BE}$  分子显示出一定正电性, 从而导致其与水分子的结合能力增强. 因而观察到结合水的相对含量增加. 因水核中的含水量一定, 则本体水必然减小. 对于 AOT W/O 微乳液, 不含 PVP 时, 水合作用较强的  $-\text{SO}_3^-$  和  $\text{Na}^+$  离子会结合较大量的水, 而加入 PVP 后, 略带正电性的 PVP 分子与  $-\text{SO}_3^-$  基团作用, 从而削弱了  $-\text{SO}_3^-$  与水的缔合. 原来与  $-\text{SO}_3^-$  结合的水被释放出来进入内核, 成为本体水, 因而观察到本体水含量增加.

## References

- 1 Tapas T K De, Amarnath M. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1995**, **59**: 95
- 2 Giuseppe O, Aldo S. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 5430
- 3 Jain T K, Varshney V, Maitra A. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 7409
- 4 Kawai T, Shindo N, Kon-No K. *Colloid Polym. Sci.*, **1995**, **273**: 195
- 5 Hauser H, Haering G, Pande A, et al. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 7869
- 6 Papoutsis D, Lianos P, Brown B. *Langmuir*, **1994**, **10**: 3402
- 7 Suarez MJ, Lang J. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 4626
- 8 Suarez MJ, Lery J, Lang J. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 9808
- 9 Lianos P, Modes S. *Langmuir*, **1992**, **8**: 105
- 10 Zajac J, Chorro C, Lindheimer M. *Langmuir*, **1997**, **13**: 1486
- 11 Florenzano F H, Dias L G. *Langmuir*, **1997**, **13**: 5756
- 12 Xu Guiying, Sui Weiping, Li Ganzuo. *Acta Chimica Sinica*, **1997**, **55**: 1179  
[徐桂英, 隋卫平, 李干佐. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1997**, **55**: 1179]
- 13 Xu G Y, Yang Y L, Zhang L, et al. *Materials Sci. Engineering C*, **1999**, **10**: 47
- 14 Wu JX. Polyvinylpyrrolidone, in *Water-Soluble Macromolecules*, Ed. By Yan RX. Beijing: Chemistry Industry Press. 1998, 586p  
[吴桂祥, 聚乙烯吡咯烷酮, 严瑞焯主编, 水溶性高分子, 北京: 化学工业出版社, 1998. 586p]
- 15 Xu Guiying, Zhang Li, Yang Yanlian, et al. ed. *Proceedings of the Fifth International Seminar on Surfactants and Detergents*, Publishing Company of Shanxi Economy, Taiyuan, 1998, 252p
- 16 Li Q, Li WH, Weng SF, et al. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1997**, **13**: 438  
[李 泉, 李维红, 翁诗甫, 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1997**, **13**: 438]
- 17 Li GZ, Guo R, Jin JZ, Xu GY. *Formations and Theories on Microemulsion*, Beijing: Petroleum Industry Press. 1995, 48p  
[李干佐, 郭 荣, 金静芷, 徐桂英. 微乳液形成与理论, 北京: 石油工业出版社, 1995, 48p]
- 18 Painter P C, Snyder R W. *Appl Spectrosc.*, **1981**, **35**: 475
- 19 Wu JG, Shi N, Gao HC, et al. *Science in China Series B*, **1983**, **12**: 107  
[吴谨光, 施 翮, 高宏成等. 中国科学, B 辑 (*Zhongguo Kexue, B*), **1983**, **12**: 107]
- 20 Wolfgang M. *Langmuir*, **1996**, **12**: 1188
- 21 Kotlarchyk M. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**: 3273

## The State of Solubilized Water in W/O Microemulsions in the Presence of Polyvinylpyrrolidone\*

Xu Gui-Ying   Zhang Li   Mao Hong-Zhi

(Key Laboratory for Colloid & Interface Chemistry of Education Ministry,  
Shandong University, Jinan 250100)

Bao Meng   Lu Yan

(Department of Chemistry, Shandong University of Building Materials, Jinan 250022)

**Abstract** Recently, high molecular weight additives such as proteins or synthetic polymer have been dissolved in water pools in W/O microemulsions, which served as microreactor for enzymatic or chemical reactions. However, the report on the effect of different molecular weight polymers on the state of water in W/O microemulsions made with zwitterionic surfactant has been so far scarcely investigated.

We report here the results of research concerning the effect of different molecular weight polyvinylpyrrolidones (PVP-K15, PVP-K30, PVP-K90, and PVP-K120) on the state of water in two kinds W/O microemulsions made with water/dodecyl betaine ( $C_{12}BE$ )/*n*-pentanol( $C_5OH$ )/*n*-heptane ( $C_7H_{16}$ ) (I), and water/aerosol OT (AOT)/ $C_7H_{16}$  (II) using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy.

FTIR spectra of all the samples were taken on a BIO-RED model 165 FTIR spectrometer using AgCl cells of a fixed path length of 0.025 nm. All spectra were recorded at room temperature (25 °C). Two kinds of W/O microemulsions with PVP that the changes in the O-H stretch peak of water molecule could be observed. The results indicate that the content of the bound water was increased, and the amount of the bulk water was decreased in the system (I) in the presence of the PVP. But the amount of bound water was decreased and the amount of the bulk water was increased in the system (II) as PVP was added. This is contributed to the interaction of PVP macromolecules with the head groups of amphiphile: the polarity of  $C_{12}BE$  molecule was increased but the polarity of AOT molecule was decreased as PVP was added.

**Keywords:** FTIR, Polyvinylpyrrolidone (PVP), Dodecyl betaine ( $C_{12}BE$ ), Sodium bis(2-ethylhexylhexyl) sulfosuccinate (AOT), Water-in-oil microemulsion (W/O)